

JP2002088294

Title:

**COLORED FINE PARTICLE DISPERSION AND INK FOR INK JET  
RECORDING, MADE BY USING IT**

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a colored fine particle dispersion which has good handleability, odor and safety, is suitable for e.g. a water-base ink for writing, a water-base printing ink, and an ink for recording information, and is excellent in dispersion stability and shelf stability since the dispersed particles have each a small diameter.

**SOLUTION:** The dispersion contains colored fine particles containing an oil-soluble dye and a vinyl polymer, wherein the vinyl polymer is derived from a monomer represented by formula (I) (wherein R is H, an aliphatic group, or an alkoxycarbonyl group; L is alkylene or arylene; and m is 0 or 1) and has a cyano group content of 10-49 mass%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88294

(P2002-88294A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 55/00	A 4 J 0 3 7
C 0 9 B 35/00		67/40	4 J 0 3 9
67/40		67/46	B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 38 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-283897 (P2000-283897)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成12年9月19日 (2000.9.19)	(72) 発明者	石塚 孝宏 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	山之内 淳一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		最終頁に続く	

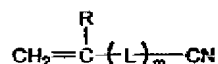
(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物及びそれを用いたインクジェット記録用インク

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料とビニルポリマーを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物であり、前記ビニルポリマーが下記一般式 (I) で表されるモノマーから誘導され、シアノ基の含量が10から49質量%であることを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式 (I)



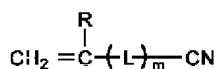
前記一般式 (I) において、Rは水素原子、脂肪族基、アルコキシカルボニル基を表し、Lはアルキレン基またはアリーレン基を表し、mは0または1である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】油溶性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物であり、前記ビニルポリマーが下記一般式(I)で表されるモノマーから誘導され、シアノ基の含量が10から49質量%であることを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式(I)

【化1】

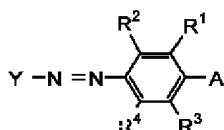


前記一般式(I)において、Rは水素原子、脂肪族基、アルコキシカルボニル基を表し、Lはアルキレン基またはアリーレン基を表し、mは0または1である。

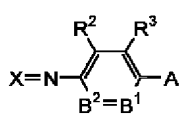
【請求項2】油溶性染料が下記一般式(II)または(III)で表されることを特徴とする請求項1記載の着色微粒子分散物。

【化2】

一般式(II)



一般式(III)



前記一般式(II)、(III)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基を表す。Aは-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>またはヒドロキシ基を表わし、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。B<sup>1</sup>は=C(R<sup>3</sup>)-または=N-を表わし、B<sup>2</sup>は-C(R<sup>4</sup>)-または=N-を表わす。R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>6</sup>及び/又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。Xはカラー写真カプラーの残基、Yは不飽和複素環基を表わす。

【請求項3】着色微粒子が、油溶性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び、水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させること、のいずれかにより製造される請求項1または2に記載の着色微粒子分散物。

【請求項4】着色微粒子が、ビニルポリマーと油溶性染料、疎水性高沸点有機溶媒とを含有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】ビニルポリマーを形成するモノマーとして、アクリロニトリルあるいはメタクリロニトリルを含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1項に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項7】請求項6に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、前記着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット記録用インク、及び前記インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。更に、最近のインクジェット技術の高画質化志向の高まりによって使用されるようになった、表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた記録紙(以下、「写真画質用紙」ということがあ

み込み性に乏しく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題もある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。また、特開平9-241565号公報には、スチレンアクリロニトリル共重合体マクロマーを構成モノマーとして含むビニルポリマーを用いて染料を封入させる方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく、退色防止も十分でない。さらに、無機微粒子を受像層に含む用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が不十分であるという問題がある。

【0006】また、特開平9-59552号、同9-11163号、同9-255887号、同10-36728号、同11-286637号等の各公報には、カラー写真カプラーに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、上記の色調を改良できることが開示されている。しかしながら、これらにおいては、分散物の粒径あるいは粒径分布が大きい傾向があり、分散安定性や印字適性が十分なものではなく、受像紙の種類によって色調が変化し、耐擦過性が十分でないという問題がある。

【0007】以上の通り、取扱性、臭気、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の保存安定性に優れ、従って、インクに適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性、色調（色相）に優れ、前記写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐水性、特に耐光性、耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とする着色微粒子分散物は未だ提供されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供することを目的とする。本発明は、サーマル、圧電、電界または音響インクジェット方式に好適であり、取扱性、臭気、安全性を備え、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生が少なく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性、特に色調（色相）に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性、特に耐光性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録し得るインクジェット記録用インクを

提供することを目的とする。本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、ノズル先端での目詰まりによる吐出不良を解消し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性、特に色調（色相）に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性、特に耐光性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録し得るインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

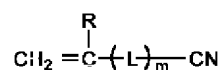
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 油性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物であり、前記ビニルポリマーが下記一般式（I）で表されるモノマーから誘導され、シアノ基の含量が10から49質量%であることを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式（I）

【0010】

【化3】



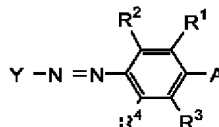
【0011】前記一般式（I）において、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基を表し、Lはアルキレン基またはアリーレン基を表し、mは0または1である。

<2> 油性染料が下記一般式（II）または（III）で表されることを特徴とする前記<1>の着色微粒子分散物。

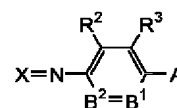
【0012】

【化4】

一般式（II）



一般式（III）



【0013】前記一般式（II）、（III）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基を表す。Aは-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>またはヒドロキシ基を表わし、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基ま

たは複素環基を表わす。Aは $-NR^5R^6$ であることが好ましい。 $R^5$ と $R^6$ とは、互いに結合して環を形成していてもよい。 $B^1$ は $=C(R^3)-$ または $=N-$ を表わし、 $B^2$ は $-C(R^4)-$ または $-N=$ を表わす。 $B^1$ 、 $B^2$ が同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 $B^1$ が $=C(R^3)-$ 、 $B^2$ が $-C(R^4)-$ となる場合がさらに好ましい。 $R^1$ と $R^5$ 、 $R^3$ と $R^6$ 及び／又は $R^1$ と $R^2$ とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。Xはカラー写真カプラーの残基、Yは不飽和複素環基を表わす。

<3> 着色微粒子が、油性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び、水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させること、のいずれかにより製造される前記<1>または<2>に記載の着色微粒子分散物。

<4> 着色微粒子が、ビニルポリマーと油性染料、疎水性高沸点有機溶媒とを含有することを特徴とする前記<1>から<3>のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

<5> ビニルポリマーを形成するモノマーとして、アクリロニトリルあるいはメタクリロニトリルを含むことを特徴とする前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

<6> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

<7> 前記<6>に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0014】本発明においては、更に以下の手段が好適に挙げられる。

<8> ビニルポリマーのイオン性基の含有量が、0.2～4.0mmol/gである前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

<9> ビニルポリマーのイオン性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0016】(着色微粒子分散物) 前記本発明の着色微粒子分散物は、油性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する水性液)に分散してなる。

【0017】—油性染料—

適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール

もしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0018】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0019】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料;シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0020】前記の各染料はクロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属やアンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0021】以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3,7,27,29及び34;C.I.ソルベント・イエロー14,16,19,29,30,56,82,93及び162;C.I.ソルベント・レッド1,3,8,18,24,27,43,49,51,72,73,109,122,132及び218;C.I.ソルベント・バイオレット3;C.I.ソルベント・ブルー2,11,25,35,38,67及び70;C.I.ソルベント・グリーン3及び7;並びにC.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、Nubian Black P C-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow 129、Oil Yellow

105, Oil Pink 312, Oil Red 5B, Oil Scarlet 308, Vali Fast Blue 2606, Oil Blue B0S (オリエント化学(株)製)、Aizen Spilon Blue GNH (保土ヶ谷化学(株)製)、Neopen Yellow 075, Neopen Mazenta SE137 8, Neopen Blue 808, Neopen Blue FF4012, Neopen Cyan FF4238 (BASF社製) 等である。

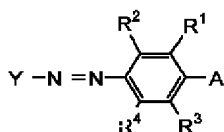
【0022】また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもできる。その好ましい具体例としては、C.I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184; 1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C.I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31; 1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C.I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167; 1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C.I. ディスパーズバイオレット33; C.I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165; 1, 165; 2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368; 並びにC.I. ディスパーズグリーン6; 1及び9等が挙げられる。

【0023】特に好ましい油溶性染料として、下記式(II)および(III)で表わされるアゾ、およびアゾメチン染料を挙げることができる。一般式(III)の染料は、写真材料において酸化によりカプラー及び現像主薬から生成する染料として知られている。

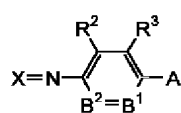
【0024】

【化5】

一般式(II)



一般式(III)



【0025】前記一般式(II)、(III)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。Aは $-NR^5R^6$ またはヒドロキシ基を表わし、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。Aは $-NR^5R^6$ であることが好

ましい。 $R^5$ と $R^6$ とは、互いに結合して環を形成していてもよい。 $B^1$ は $=C(R^3)-$ または $=N-$ を表わし、 $B^2$ は $-C(R^4)-$ または $-N-$ を表わす。 $B^1$ 、 $B^2$ が同時には $-N-$ とならない場合が好ましく、 $B^1$ が $=C(R^3)-$ 、 $B^2$ が $-C(R^4)-$ となる場合がさらに好ましい。 $R^1$ と $R^5$ 、 $R^3$ と $R^6$ 及び／又は $R^1$ と $R^2$ とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。Xはカラー写真カプラーの残基、Yは不飽和複素環基を表わす。

【0026】 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基、アリール基、置換アリール基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1～18のアルキル基または炭素原子数が1～18の置換アルキル基であることが最も好ましい。 $R^2$ は上記置換基のうち、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基であることが好ましい。

【0027】本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～18であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で挙げた置換基を挙げることができる。置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0028】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で挙げた置換基を挙げることができる。

【0029】式(II)においてYで表される不飽和複素環基は、5員または6員の不飽和複素環が好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環が挙げられる。不飽和複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベン

ゾイソチアゾール環、ピリミジン環、ピリジン環、およびキノリン環が挙げられる。複素環基は上記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>で挙げた置換基を有していてもよい。

【0030】式(III)においてXで表わされるカプラーは以下のカプラーが好ましい。イエローカプラー:米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国特許3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許249,473A号、同502,424A号の式(I),(II)で表わされるカプラー、同513,496A号の式(1),(2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28)、同568,037A号のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー、米国特許5,066,576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー、欧州特許498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)、同447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー(特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁))、米国特許4,476,219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー(特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19))。

【0031】マゼンタカプラー:米国特許4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許73,636号、米国特許3,061,432号、同3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、同No. 24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開W088/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)、欧州特許456,257号の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73,-75(139頁)、同486,965号のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)、同571,959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、米国特許3,061,432号、同3,725,067号。

【0032】シアンカプラー:米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁);特開平4-43345のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

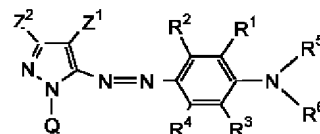
【0033】その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁,30頁)、EP355,660A(4頁,5頁,45頁,47頁)記載のカプラーも有用である。

【0034】一般式(II)で表される染料のうち、マゼンタ染料としては下記式(IV)で表わされる染料が特に好ましく用いられる。

式(IV)

【0035】

【化6】



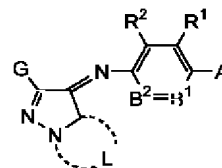
【0036】式中、Z<sup>1</sup>はハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z<sup>1</sup>はσ<sub>p</sub>値が0.30以上1.0以下の電子吸引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。R<sup>1</sup>乃至R<sup>6</sup>は一般式(II)と同義である。Z<sup>2</sup>は水素原子、脂肪族基、もしくは芳香族基を表す。Qは水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられ、これらの環が更に置換基を有する場合、該置換基としては、上記置換基R<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>で例示した基が挙げられる。一般式(IV)で表される好ましい染料構造に関しては、特願2000-80733号に記載がある。

【0037】一般式(III)で表される染料のうち、マゼンタ染料としては下記式(V)で表わされる染料が特に好ましく用いられる。

式(V)

【0038】

【化7】



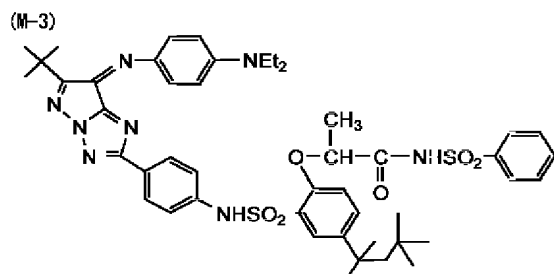
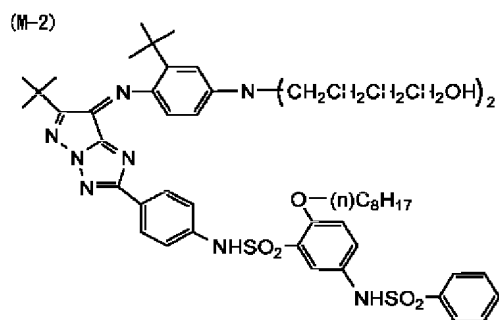
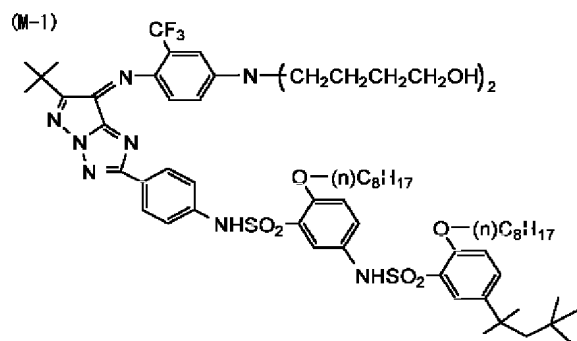
【0039】式中Gは水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、ア

ミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、またはスルホンアミド基を表す。また $R^1$ 、 $R^2$ 、A、 $B^1$ および $B^2$ は式(III)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。Lは脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、またはスルホンアミド基の少なくとも1つで置換されていてもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成してもよい。

【0040】式(V)で表わされる化合物のうち、Aは $-NR^5R^6$ が好ましく、Lは5員の含窒素複素環を形成するのが好ましい。5員の含窒素複素環の例にはイミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環が挙げられる。以下に式(II)および(III)で表わされるマゼンタ染料の例を挙げるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

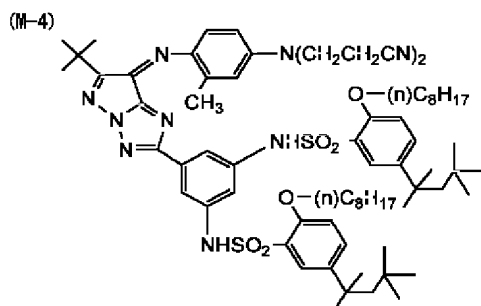
【0041】

【化8】

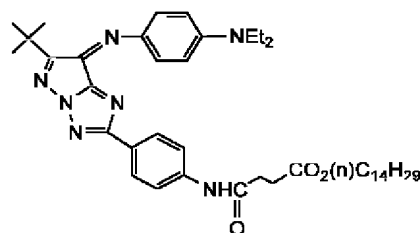


【0042】

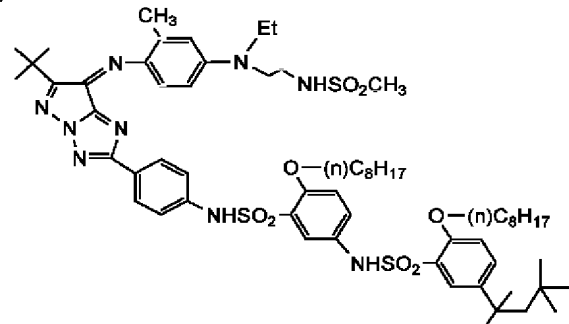
【化9】



(M-5)



(M-6)

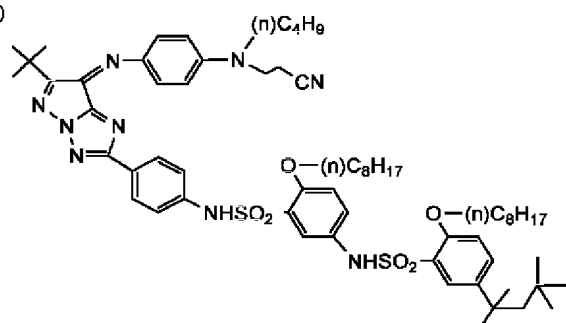


【0043】

【化10】



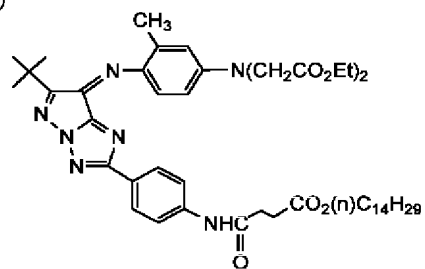
(M-7)



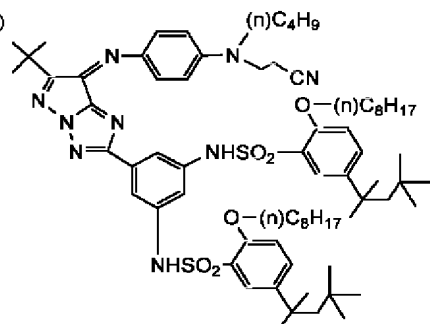
【0044】

【化11】

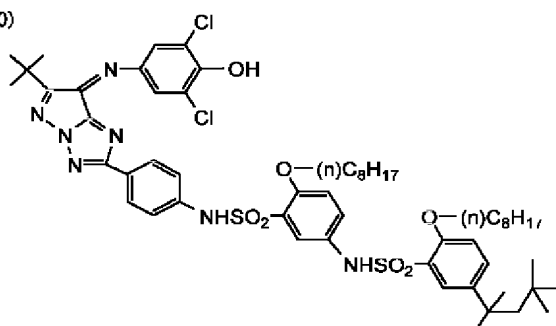
(M-8)



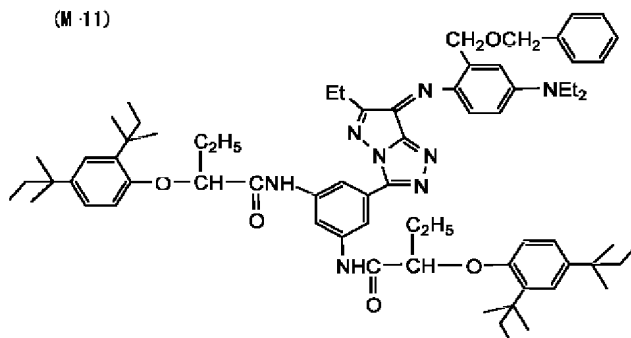
(M-9)



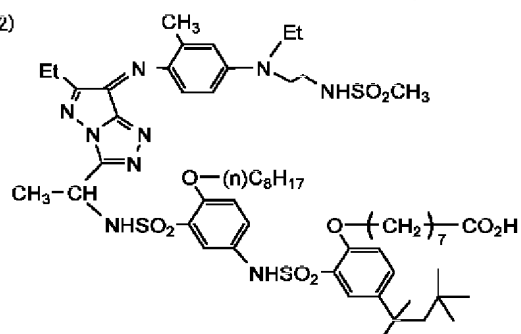
(M-10)



(M-11)

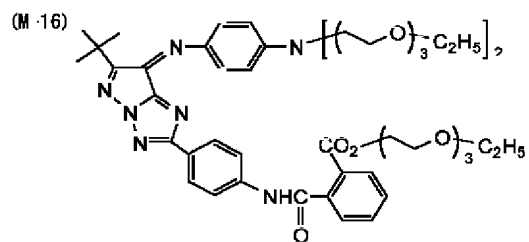
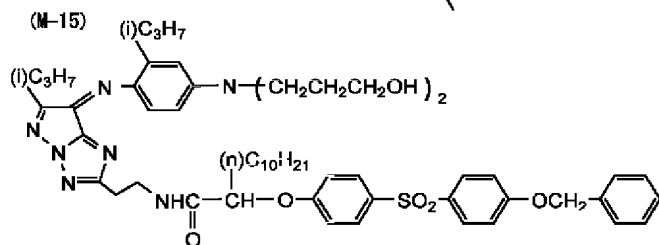
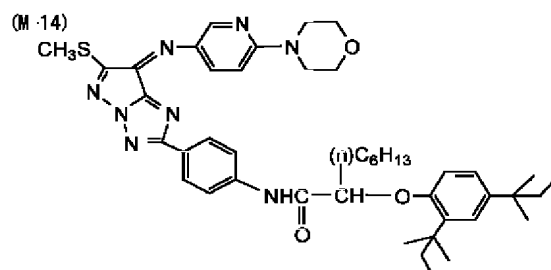
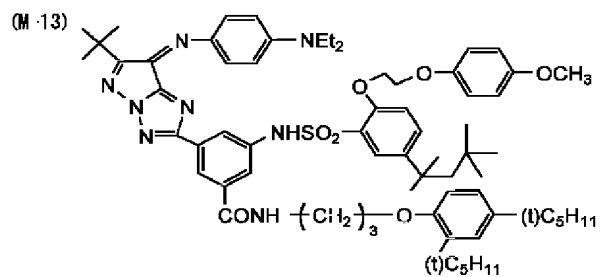


(M-12)



【0045】

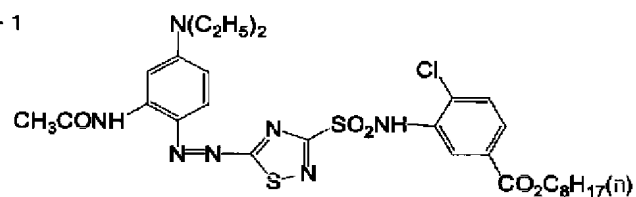
【化12】



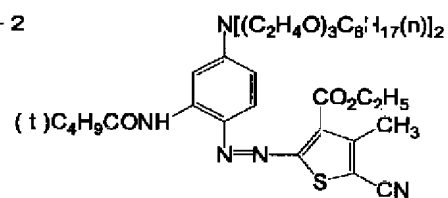
【0046】

【化13】

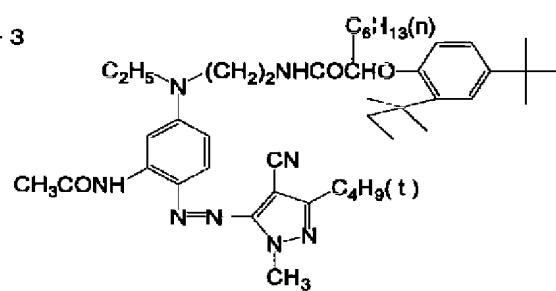
D-1



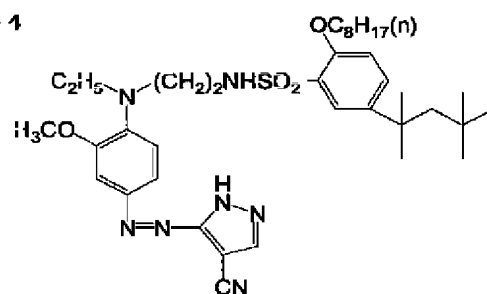
D-2



D-3



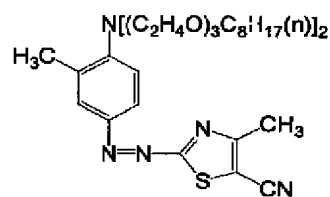
D-4



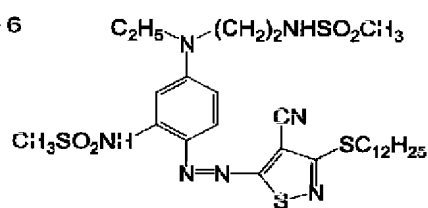
【0047】

【化14】

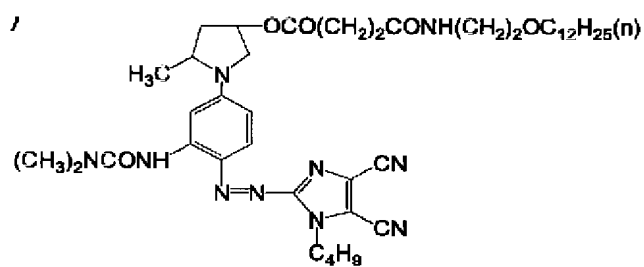
D-5



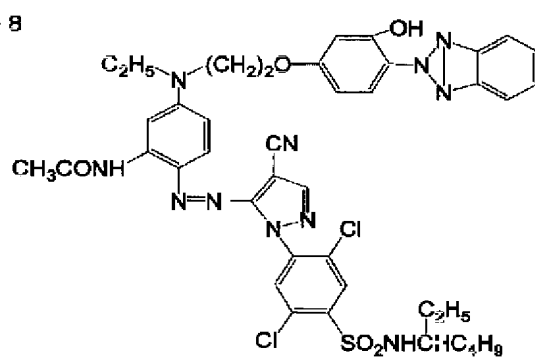
D-6



D-7



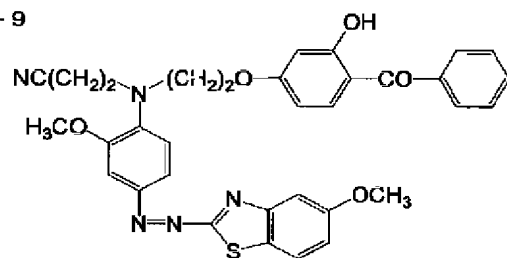
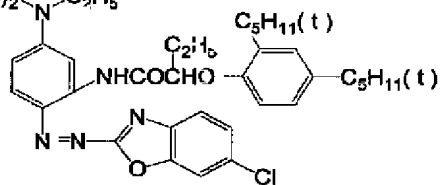
D-8



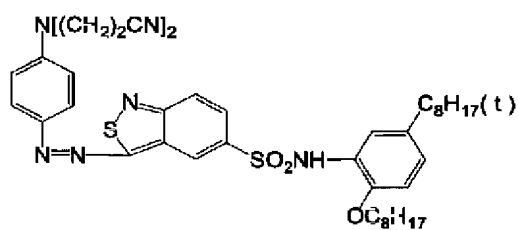
【0048】

【化15】

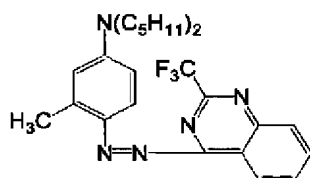
D-9

D-10  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 

D-11



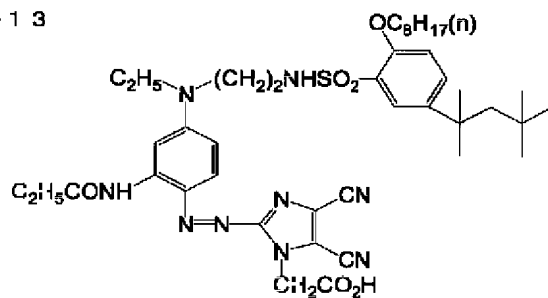
D-12



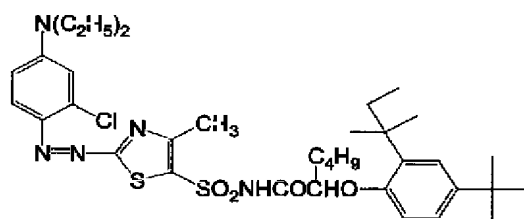
【0049】

【化16】

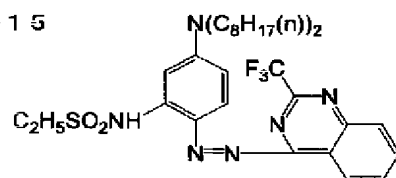
D-13



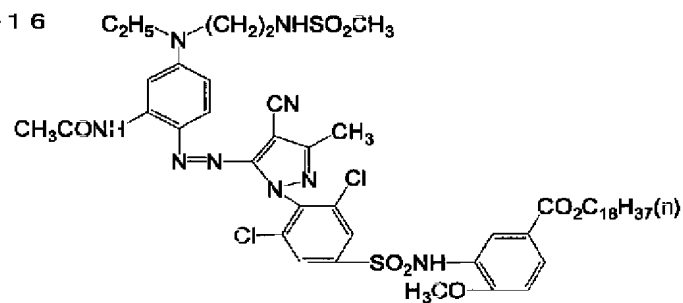
D-14



D-15



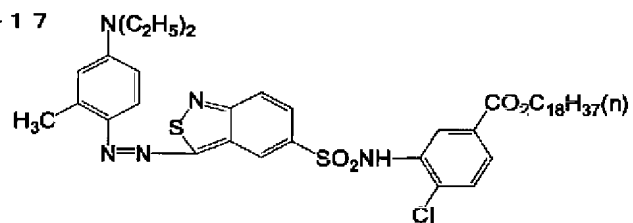
D-16



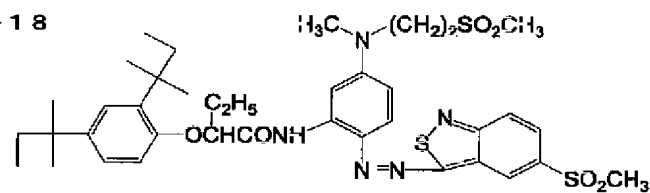
【0050】

【化17】

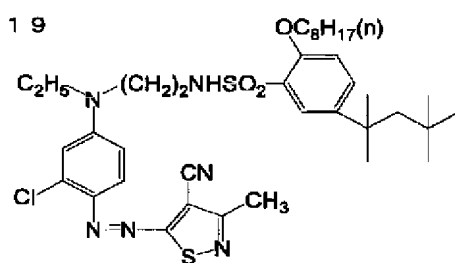
D-17



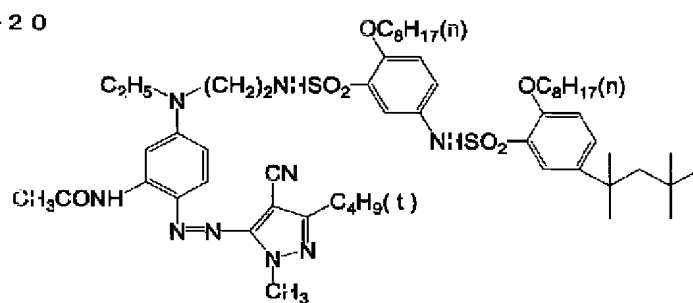
D-18



D-19



D-20

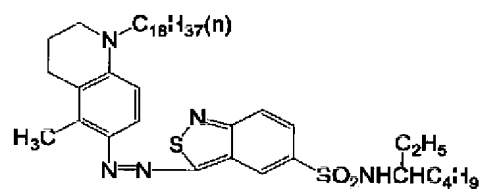


【0051】

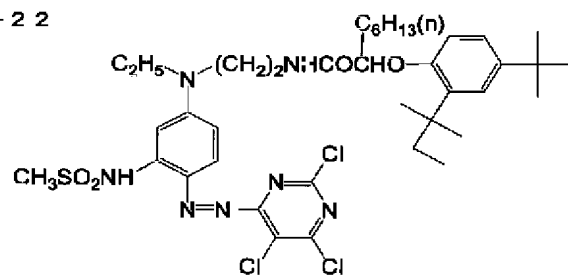
【化18】



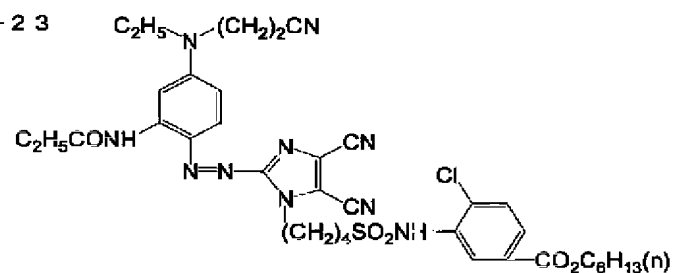
D-21



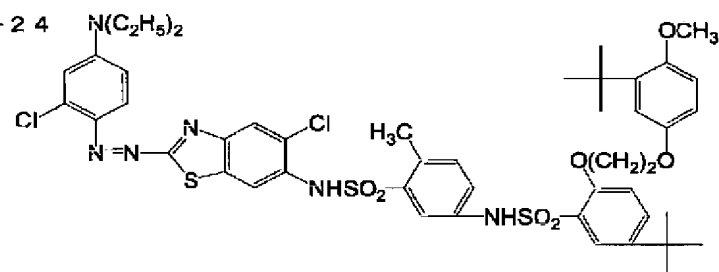
D-22



D-23

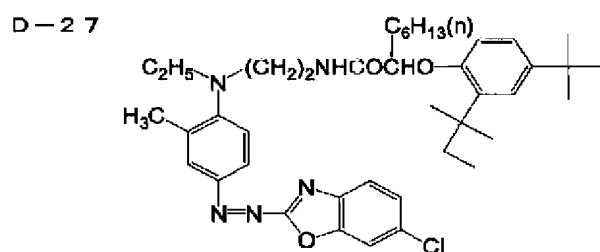
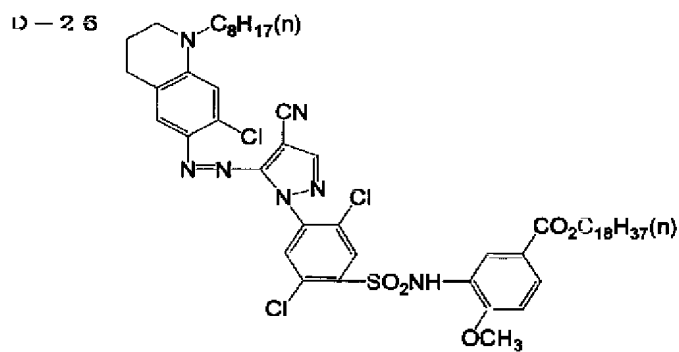
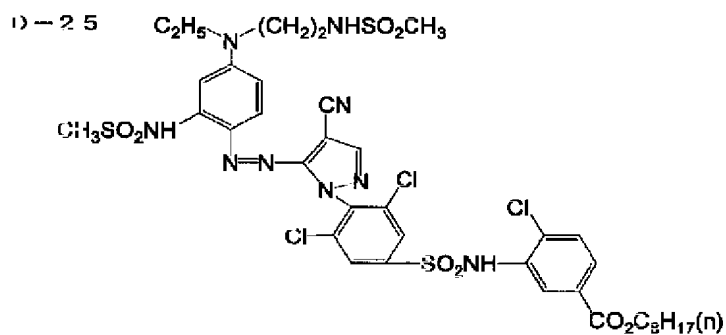


D-24

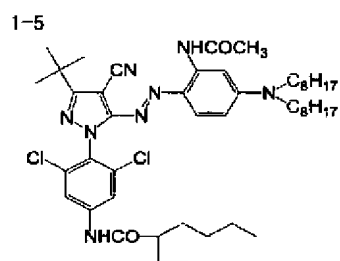


【0052】

【化19】

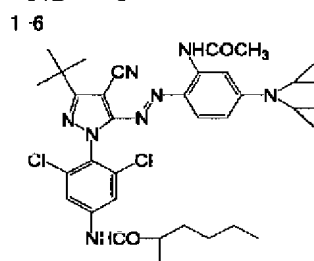


【0053】

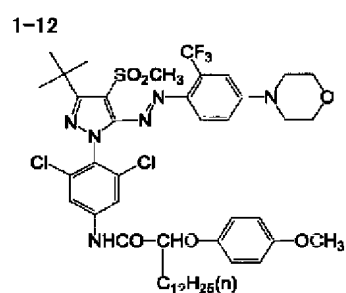
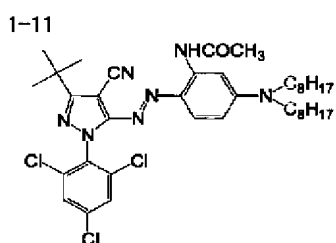
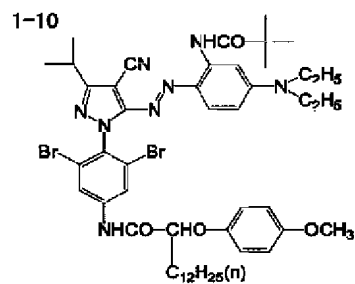
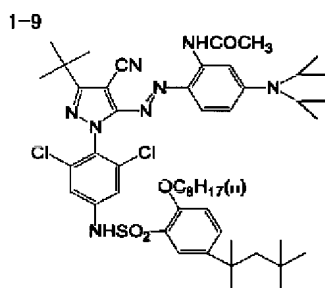
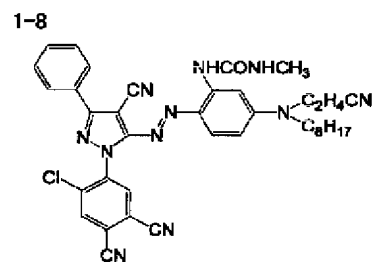
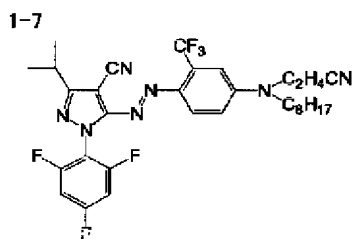


【0054】

【化20】

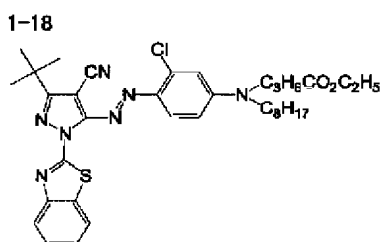
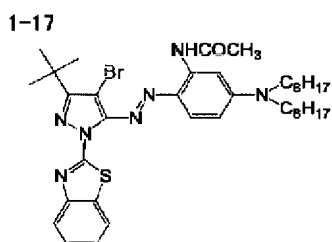
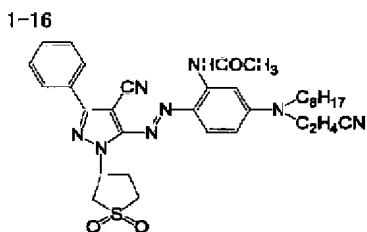
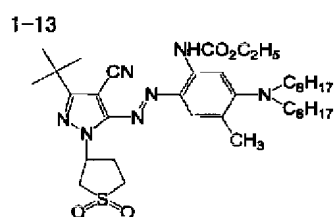


【化21】



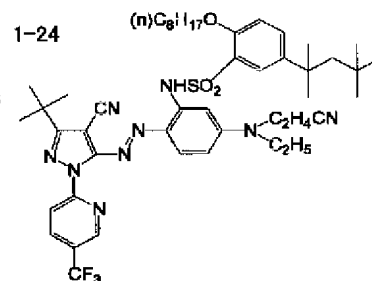
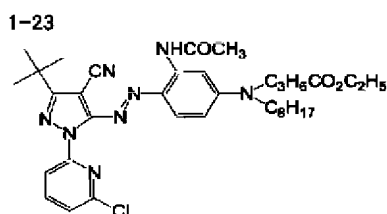
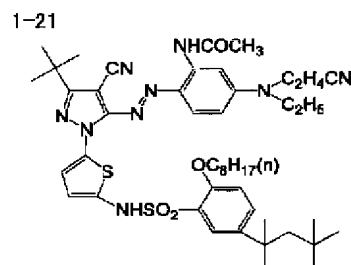
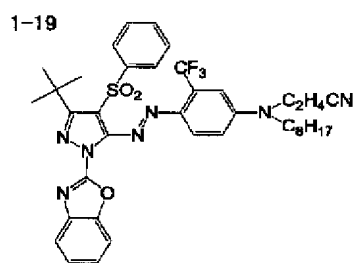
【0055】

【化22】



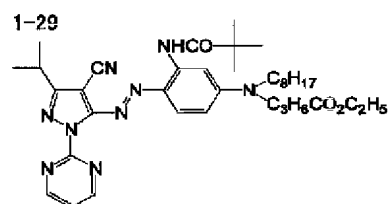
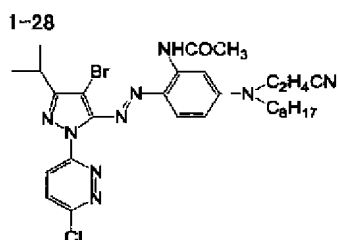
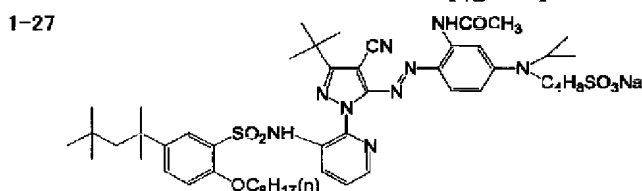
【0056】

【化23】



【0057】

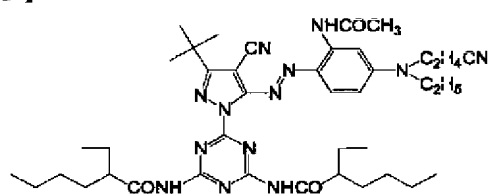
【化24】



【0058】

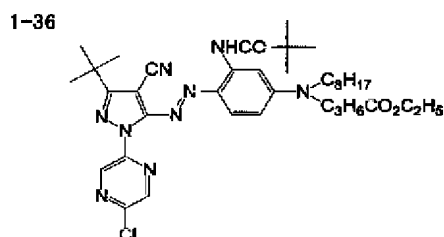
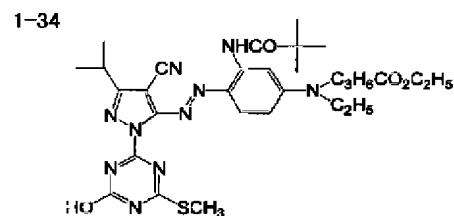
【化25】

1-33



【0059】

【化26】



【0060】本発明の化合物例は、このほか特願平11-365187号、同11-365190号、特願2000-80733号公報に記載されているが、これらに限定されるものではない。

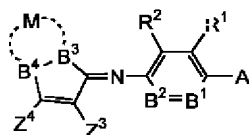
【0061】本発明の式(IV)で表わされる色素は例えば特願2000-80733号、特開昭55-161856号に記載された方法を参考にして合成することができる。本発明の式(V)で表わされる色素は例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願平11-365187号に記載された方法を参考にして合成することができる。

【0062】一般式(III)で表される染料のうち、シアン染料としては下記式(VI)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン染料は特に好ましく用いられる。

式(VI)

【0063】

【化27】



【0064】式(VI)中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は式(III)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>は各々独立に式(V)におけるGと同義である。Z<sup>3</sup>とZ<sup>4</sup>は互いに結合して、環構造を形成してもよい。Mは、式(VI)の6員環に縮合した1, 2, 4-トリアゾール環を形成できる原子団であって、縮合部の2つの原子B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup>はいずれか一方が窒素原子、他方が炭素原子である。

【0065】更に、前記一般式(VI)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のZ<sup>3</sup>がハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。さらには、Z<sup>3</sup>はハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.45以上の電子吸引性基が好ましく、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.60以上の電子吸引性基が最も好ましい。そして、Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

【0066】尚、本発明の一般式(VI)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、シアン染料として用いる方が好ましいが、置換基の変更でマゼンタ染料として用いることもできる。

【0067】ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(II)~(VI)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。本発明において、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

【0068】ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げる)ことができる。ハメット $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。

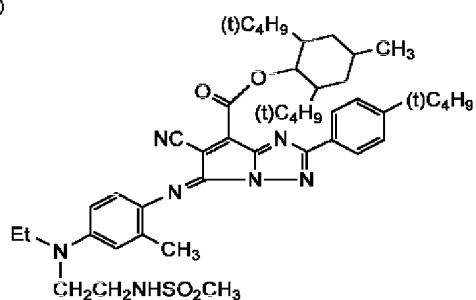
【0069】 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0070】本発明に用いられるシアン染料の具体例をあげるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

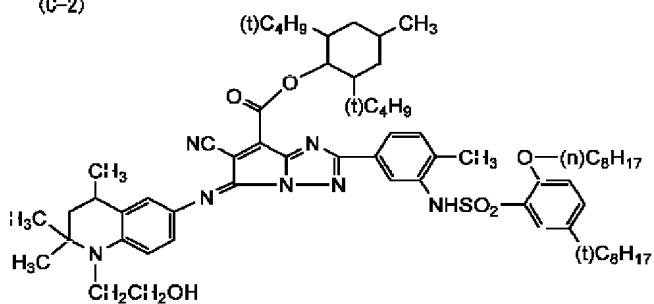
【0071】

【化28】

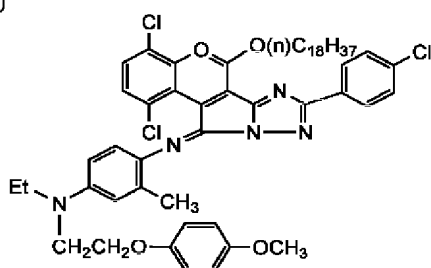
(C-1)



(C-2)



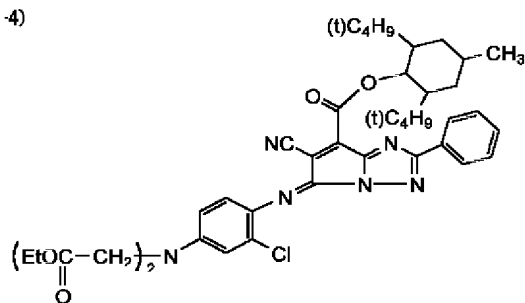
(C-3)



【0072】

【化29】

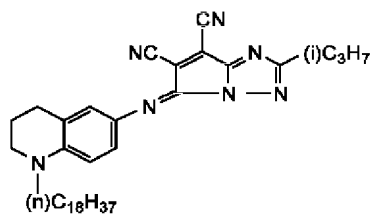
(C -4)



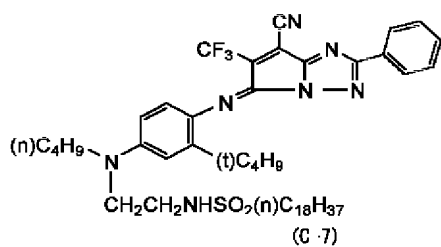
【0073】

【化30】

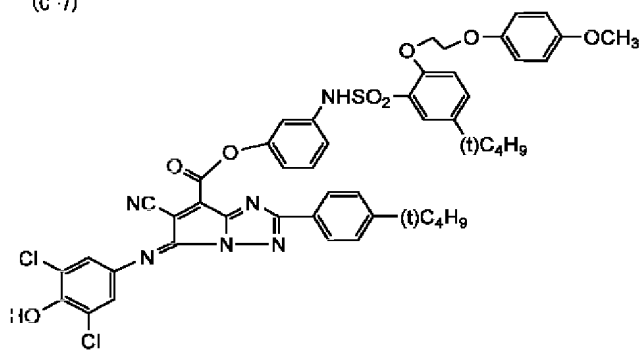
(C -5)



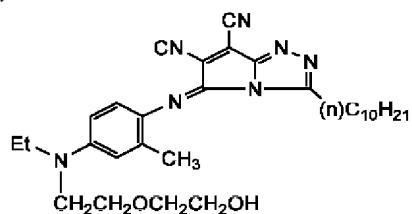
(C -6)



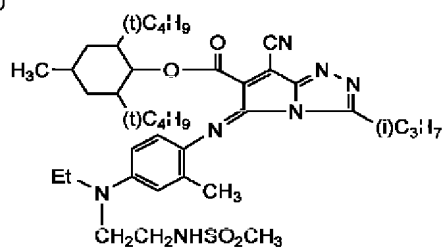
(C - 7)



(C-8)



(C -9)



【0074】本発明に使用可能な染料としては、更に特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

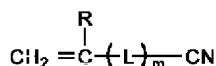
#### 【0075】—ビニルポリマー—

本発明において、ビニルポリマーとは、下記一般式 (I) で表されるモノマーAから誘導されるポリマーであり、場合により他のモノマーBを共重合させても良い。

一般式 (I)

【0076】

【化31】



【0077】前記一般式 (I) において、Rは水素原子、脂肪族基、アルコキシカルボニル基を表し、Lはアルキレン基またはアリーレン基を表し、mは0または1である。

【0078】シアノ基の高い凝集エネルギー密度により、着色微粒子と基体（紙やプラスチックフィルムなど）との密着性が向上したり、前記油溶性色素と気体や受像層中に含まれる退色促進因子との接触を妨げ、退色防止性能が向上する。

【0079】次に前記一般式 (I) で表されるモノマーAの好ましい範囲について説明する。前記Rの中でも、水素原子、炭素数1から3のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシカルボニル基が好ましく、水素原子、メチル基、炭素数1から8のアルコキシカルボニル基がより好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。前記Lの中でも、構成する炭素原子数が1から6のアルキレン基、構成する炭素原子数が6から10のアリーレン基が好ましく、構成する炭素原子数が1から4のアルキレン基、フェニレン基がより好ましい。mは0が好ましい。

【0080】モノマーAとしては、例えば、以下のものが挙げられる。アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル類（エステル基は脂肪族基、芳香族基であり、例えば、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基など）などが挙げられ、中でもアクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

【0081】前記ビニルポリマー中のシアノ基の含量は10から49質量%が好ましく、10から43質量%が更に好ましく、15から38質量%が特に好ましい。シアノ基の含量が10質量%未満であると、本発明の効果が得にくくなり、49質量%を超えると、ビニルポリマーの有機溶剤に対する溶解性が著しく低下したり、着色微粒子が得られにくくなる傾向がある。

【0082】前記ビニルポリマーは、水不溶性型、水分散（自己乳化）型、水溶性型の何れであっても良いが、着

色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0083】前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもののいずれであってもよい。前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性のイオン性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性のイオン性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキシ鎖などの非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性のイオン性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

【0084】また、前記イオン性基を有するモノマーとしては、アニオン性のイオン性基を有するモノマー、カチオン性のイオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性のイオン性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

【0085】前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルなど）、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなどが挙げられる。

【0086】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）などが挙げられる。

【0087】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエタンホスホン酸などが挙げられる。



【0088】これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0089】前記カチオン性のイオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0090】また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール類とカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコール類とスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコール類とリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコール類とイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。前記ポリエチレングリコール類とはポリエチレングリコールモノアルキルエーテル及び両末端が水酸基であるポリエチレングリコールである。前記ポリエチレングリコール類がポリエチレングリコールの場合には、誘導されるビニルモノマーは片方の末端のみに重合基を有し、残りの末端は水酸基であることが好ましい。前記ポリエチレングリコール類のエチレンオキシ部の繰返し数としては、5〜100が好ましく、5〜30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1〜20が好ましく、1〜12がより好ましい。

【0091】ビニルポリマーにしめる前記モノマーAの質量比は、20〜100質量%が好ましく、40〜100質量%がより好ましく、60〜100質量%が更に好ましく、60〜95質量%が特に好ましい。

【0092】モノマーBとしては、例えば、以下のものが挙げられる。アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類（エステル基は脂肪族基、芳香族基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、2-クロロエチル基、4-ブromobutyl基、シアノエチル基、2-アセトキシエチル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、5-ヒドロキシペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ブトキシメチル基、3-メトキシブチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル基、2,2,2-テトラフルオロエチル基、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェ

ニル基など)；

【0093】ビニルエステル類、具体的には、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテートなど）、置換基を有してもよい芳香族カルボン酸ビニルエステル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど)；

【0094】アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、*N*-モノ置換アクリルアミド、*N*-ジ置換アクリルアミド（置換基は脂肪族基、芳香族基、シリル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリルなど)；

【0095】メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、*N*-モノ置換メタクリルアミド、*N*-ジ置換メタクリルアミド（置換基は脂肪族基、芳香族基、シリル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリルなど)；

【0096】オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブromosチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど；

【0097】ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど；その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデンなどが挙げられる。

【0098】前記モノマーAは、1種であっても、2種

併用して用いてもよい。前記モノマーBは1種であっても、2種以上を用いてもよい。前記モノマーA、前記モノマーBは、種々の目的（例えば、酸含量調節や $T_g$ 調節、溶解性改良、分散物安定性）に応じて選択される。

【0099】前記ビニルポリマーにおける前記イオン性基の含有量は、0.2～4.0mmol/gであるのが好ましく、0.3～3.0mmol/gであるのが更に好ましく、0.5～2.0mmol/gであるのが特に好ましい。前記イオン性基の含有量が少なすぎると、ポリマーの自己乳化性が小さくなり、多すぎると、水溶性が高くなり、油性染料の分散性が低下する。尚、前記ビニルポリマーにおいて、前記解離基はアルカリ金属イオン（例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$  など）や、アンモニウムイオンと塩を形成していてもよい。

【0100】前記ビニルポリマーの分子量（質量平均分子量）は、1000から200000であるのが好まし

く、3000から100000であるのがより好ましく、5000から80000であるのが更に好ましく、5000から50000であるのが特に好ましい。分子量が1000より小さい場合、安定な分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000より大きい場合、有機溶剤への溶解性が悪くなったり、溶解はしても、該溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にあるので好ましくない。

【0101】前記ビニルポリマーの具体例（P-1～24）を以下に列挙する。なお、本発明に用いられる、ビニルポリマーは、これらの具体例に何ら限定されるものではない。以下の比は質量比を表し、分子量は質量平均分子量を表し、%はビニルポリマーに含まれるシアノ基の質量%を表す。

【0102】

【表1】

P-1)	アクリロニトリル/n-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(50:40:10)、分子量 15000、24.5%
P-2)	アクリロニトリル/イソブチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数約 23)のメタクリル酸エステル/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:15:10:15)、分子量 9000、29.1%
P-3)	アクリロニトリル/イソブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(40:30:20:10)、分子量 8000、19.6%
P-4)	アクリロニトリル/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数約 45)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(75:20:5)、分子量 17000、36.8%
P-5)	アクリロニトリル/スチレン/アクリル酸共重合体(70:20:10)、分子量 20000、34.3%
P-6)	アクリロニトリル/2-メチルヘキシルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(65:25:10)、分子量 8700、31.9%
P-7)	アクリロニトリル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(80:20)、分子量 12000、27.0%
P-8)	アクリロニトリル/N-ビニルピロリドン/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(65:30:5)、分子量 11000、31.9%
P-9)	アクリロニトリル/2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート/スチレンスルホン酸共重合体(55:30:15)、分子量 7800、27.0%
P-10)	アクリロニトリル/テトラヒドロフルフリルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(60:30:10)、分子量 13000、29.4%
P-11)	メタクリロニトリル/sec-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(60:30:10)、分子量 10000、23.3%
P-12)	メタクリロニトリル/n-プロピルメタクリレート共重合体(70:30)、分子量 7000、27.2%
P-13)	メタクリロニトリル/P-メチルスチレン/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(60:30:10)、分子量 21000、23.3%
P-14)	メタクリロニトリル/エチルメタクリレート/ポリエチレングリコール(エチレンオキシ鎖繰り返し数約 23)のメタクリル酸モノエステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(60:20:15:5)、分子量 28000、23.3%
P-15)	アクリロニトリル/メタクリロニトリル/イソプロピルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(40:40:15:5)、分子量 13000、35.1%

【0103】

【表2】

P-16)	メタクリロニトリル/N,N-ジフェニルアクリルアミド/アクリル酸共重合体(60:30:10)、分子量 21000、23.3%
P-17)	メタクリロニトリル/N-フェニルアクリルアミド共重合体(70:30)、分子量 15000、27.2%
P-18)	アクリロニトリル/メタクリロニトリル/1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(40:30:20:10)、分子量 15500、31.2%
P-19)	アクリロニトリル/イソブチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシド繰り返し数約 45)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(40:35:20:5)、分子量 15500、19.6%
P-20)	アクリロニトリル/メタクリロニトリル共重合体(60:40)、分子量 15700、40.8%
P-21)	アクリロニトリル/スチレン/スチレンスルホン酸共重合体(50:45:5)、分子量 21000、24.5%
P-22)	メタクリロニトリル/n-プロピルメタクリレート共重合体(30:70)、分子量 8000、11.6%
P-23)	アクリロニトリル/メタクリロニトリル共重合体(90:10)、分子量 15700、48.0%
P-24)	4-シアノスチレン/スチレン/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(70:20:10)、分子量 19000、14.1%

【0104】次にビニルポリマーの製造方法の例を示す。本発明はこの製造例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」は「質量部」を表す。  
 <製造例>メタクリロニトリル30部、sec-ブチルメタクリレート15部、2-カルボキシエチルアクリレート5部、ドデシルメルカプタン0.7部、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.1部、MEK20部、DMF20部からなる混合液を調整した。次に、MEK10部、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.05部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、70℃まで昇温させた後、上記の混合液を10時間かけて滴下した。滴下終了後、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.05部加え、同温度で2日反応させ、更に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.05部加え、同温度で2日反応させた。得られたポリマーの溶液をヘキサンに再沈殿させ40℃で減圧乾燥させることで、目的のビニルポリマーP-11を48部得た。質量平均分子量は10000(GPC, PS換算)であった。

【0105】—着色微粒子分散物の製造—  
 本発明の着色微粒子分散物は、前記油性染料と前記ビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する水性液)に分散することにより製造される。具体的には、例えば、予め前記ビニルポリマーの分散物を調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法等が挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記油性染料と前記ビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させること、のいずれかによって微粒子化させる方法が好適に挙

げられる。

【0106】ここで、予め前記ビニルポリマーの分散物を調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例は、前記ビニルポリマー分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー分散物とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第二の例は、前記ビニルポリマー分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー分散物と前記染料微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0107】次に、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油性染料と、前記ビニルポリマーとを溶解したビニルポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微

粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0108】前記着色微粒子分散物において、前記ビニルポリマーの使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、20～400質量部がより好ましい。前記ビニルポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油性染料の割合が少なくなり、前記着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0109】前記着色微粒子においては、前記ビニルポリマー中に前記油性染料が分散されているのが好ましい。前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、体積平均粒子サイズで1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、5～150nmが特に好ましく、5～100nmが最も好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」(室井宗一著 高分子刊行会) 119ページに記載がある。

【0110】—有機溶剤—  
前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記ビニルポリマーの溶解性に基づいて適宜選択することができる。

【0111】前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエ

ーテル等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0112】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ビニルポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0113】前記有機溶剤は、前記有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、前記有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃、又は減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

【0114】—添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤等が挙げられる。

【0115】前記中和剤は、前記ビニルポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリ等が挙げられる。

【0116】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等)、アンモニア等が挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0117】前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整などに用いられる。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は3～12であるのが好ましく、4～10であるのがより好ましい。なお、ここで、誘電率とは25℃における真空

に対する比誘電率をいう。前記疎水性高沸点有機溶媒は、ビニルポリマーおよび油性染料と同一の微粒子に含有されるのが好ましい。そのために、前記共乳化分散法の場合には、前記油性染料または前記ビニルポリマーの溶液中に添加するのが好ましい。

【0118】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第2,322,027号明細書、特願2000-203857号明細書に記載等に記載の化合物を用いることができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、安息香酸エステル類等が挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記疎水性高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ビニルポリマー100質量部に対し、0～1000質量部が好ましく、0～300質量部がより好ましい。

【0119】前記分散剤及び／又は前記分散安定剤は、前記ビニルポリマー分散物、前記ビニルポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、前記ビニルポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、前記ビニルポリマー、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油性染料と前記ビニルポリマーとの合計に対し、0～100質量%が好ましく、0～20質量%がより好ましい。

【0120】本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット記録用インクに特に好適に使用することができる。

【0121】(インクジェット記録用インク)本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【0122】-その他の成分-

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0123】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0124】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0125】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0126】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3,214,463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0127】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上さ

せる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0128】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0129】前記pH調整剤としては、前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、前記インクジェット記録用インクがpH6~10となるように添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0130】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。なお、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。

【0131】本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。粘度を調整するために使用される粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0132】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0133】(インクジェット記録方法)本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0134】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専

用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0135】また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。なお、受像層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0136】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらその他、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0137】前記支持体の厚みとしては、10~250 $\mu$ m程度であり、坪量は10~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

【0138】前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンブ、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0139】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等)でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等)又は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等)を添加することがより好ましい。

【0140】前記受像層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0141】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、

該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0142】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシサイド、ポリアルキレンオキシサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0143】前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0144】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロ

ヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0145】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0146】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0147】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0148】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0149】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0150】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0151】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡

剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0152】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマー微粒子分散物（ポリマーラテックス）を添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で 사용되는。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0153】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### 【0154】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「％」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量％」を表す。

#### （実施例1）

－製造例1（着色微粒子分散物（B-1）の調製）－  
イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、ビニルポリマー（P-1） 1.5部、及び油性染料（M-1） 0.5部の混合液に、2m o l / Lの水酸化ナトリウムをビニルポリマーの酸が中和される量だけ徐々に加えた後、80℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら、水30部を徐々に添加し転相乳化した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分16％の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で63nmであった（マイクロトラックUPA150；日機装（株）社製で測定）。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する。

【0155】－製造例2（着色微粒子分散物（B-2）の調製）－  
酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.5部、ビニ

ルポリマー（P-3）1.4部、油性染料（M-4）

0.6部の混合液を調製した。一方、前記ビニルポリマーの酸が中和される量の2m o l / L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.2部の混合液を調整した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分13.3％の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で74nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する。

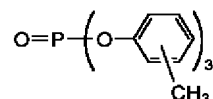
【0156】－製造例3（着色微粒子分散物（B-3）の調製）－

油性染料（M-1）6.4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.0部、ビニルポリマー（P-10）5.1部を疎水性高沸点有機溶媒（S-1）7.7部、及び酢酸エチル50部中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中でビニルポリマーの酸が中和される量の2m o l / L水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に400部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて160部に濃縮した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で30nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-3）と略記する。

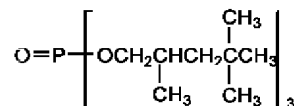
#### 【0157】

#### 【化32】

S-1



S-2



#### 【0158】－製造例4～9－

製造例1の類似の方法で、製造例4を、製造例2の類似の方法で、製造例5を、製造例3の類似の方法で、製造例6から9を製造した。用いたビニルポリマー及び油性染料を表3に示す。尚、比較例として用いたポリマーは以下のものであり、前記モノマーA成分を含まないビニルポリマーであった。

PH-1：ポリ（n-ブチルアクリレート）、分子量32000

PH-2：n-ブチルアクリレート／アクリル酸（95：5）共重合体、分子量27000

【0159】製造した着色微粒子分散物の分散性及び保



存安定性は、次のように評価した。分散性は、分散時に沈殿や大粒子がなく、粒径分布が1山のものを「良好」とし、沈殿や大粒子が生成したものを「悪い」とした。保存安定性は、染料濃度で2質量%に調整した液を70

℃で5日間加熱し、粒径変化が±10%以内を「良好」とした。

【0160】

【表3】

製造例	分散物 No.	ビニル ポリマー	イオン性基 含量 (mmol/g)	シアノ基 含量 (%)	油溶性 染料	疎水性高沸点 有機溶媒	分散性	粒径 (nm)	保存安定性	備考
1	B-1	P-1	0.69	25	M-1	—	良好	63	良好	(本発明)
2	B-2	P-3	1.17	20	M-4	—	良好	53	良好	(本発明)
3	B-3	P-10	0.69	29	G-1	S-1	良好	30	良好	(本発明)
4	B-4	P-11	0.69	23	G-3	—	良好	55	良好	(本発明)
5	B-5	P-14	0.34	23	G-7	—	良好	65	良好	(本発明)
6	B-6	P-17	0	27	M-11	S-1, S-2 <sup>(B)</sup>	普通	85	良好	(本発明)
7	B-7	P-14	0.34	23	M-11	S-1, S-2 <sup>(B)</sup>	良好	34	良好	(本発明)
8	B-8	PH-1	0	0	M-11	S-1, S-2 <sup>(B)</sup>	普通	90	悪い	(比較例)
9	B-9	PH-2	0.44	0	M-11	S-1, S-2 <sup>(B)</sup>	良好	32	悪い	(比較例)

記) S-1とS-2は次の質量比で用いた。S-1: S-2 = 36 : 64

【0161】表3の結果から明らかなように、凝集がなく、粒径の小さな着色微粒子分散物が製造できる。特に、イオン性基を含むビニルポリマーが分散性に優れていた。

【0162】〔実施例2〕

＜インク01の作製＞前記実施例1の製造例1で調製した着色微粒子分散物(B-1) 50部に、ジエチレングリコール 5部、グリセリン 5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0.5部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム 0.5部、及びイオン交換水 39部を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク01を調製した。

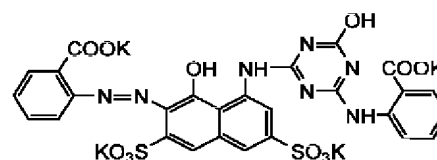
【0163】＜インク02～09の作製＞前記インク01の作製において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記実施例1の製造例2～10で調製した着色微粒子分散物(B-2)～(B-9)に各々代えた以外は、前記インク01の作製と同様にして水性のインクジェット記録用インク02～09を各々調製した。

【0164】＜インク10の作製＞水溶性染料A-1 2部をイオン交換水 40部に溶解させ、ジエチレングリコール 5部、グリセリン 5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0.5部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム 0.5部、及びイオン交換水 37部を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク10を調製した。

【0165】

【化33】

A-1



【0166】—画像記録及び評価—

作製したインク01～10を、インクジェットプリンターPM-670C (EPSON (株) 製) のカートリッジに充填し、同機を用いて、PPC用普通紙とインクジェットペーパーフォト光沢紙EX (富士写真フイルム (株) 製) に画像を記録し、以下の評価を行った。評価結果を表4に示した。

【0167】＜印刷性能評価＞カートリッジをプリンタにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙10枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。

B : 印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生した。

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0168】＜紙依存性評価＞前記フォト光沢紙に形成した画像とPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が殆どない場合をA、両画像間の差が小さい場合をB、両画像間の差が大きい場合をCとして、三段階で評価した。

【0169】＜耐水性評価＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0170】＜耐光性評価＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター (アトラスC, I65) を用いて、キセノン光 (85000 lx) を4日間照射

し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての

濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0171】

【表4】

インクNo.	着色微粒子分散物	印刷性能	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
01	B-1	A	A	A	A	(本発明)
02	B-2	A	A	A	A	(本発明)
03	B-3	A	A	A	A	(本発明)
04	B-4	A	A	A	A	(本発明)
05	B-5	A	A	A	A	(本発明)
06	B-6	A	B	A	A	(本発明)
07	B-7	A	A	A	A	(本発明)
08	B-8	A	B	A	B	(比較例)
09	B-9	A	A	A	B	(比較例)
10		A	C	C	B	(比較例)

【0172】表4の結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0173】(実施例3)

—インクセット101の作製—

マゼンタ染料 (M-6) 5部、ビニルポリマー (P-3) 1.25部を疎水性高沸点有機溶媒 (S-1) 3.63部、疎水性高沸点有機溶媒 (S-2) 6.38部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 3.13部、及び酢酸エチル 50ml 中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。この混合溶液に、2mol/L水酸化ナトリウムを、ビニルポリマーの酸が中和されるまで加えた。次にこの粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エ

チルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物を得た。得られた微細乳化物に、ジエチレングリコール110部、グリセリン50部、SURFYNOL 465 (Air Products & Chemicals 社) 5.5部、尿素46.0部、トリエタノールアミン7.5部、ベンゾトリアゾール0.075部、防腐剤2.5部、脱イオン水を合計1000部になるように添加してライトマゼンタインクを作製した。

【0174】前記ライトマゼンタインクの作製において、油性染料、疎水性高沸点有機溶媒の量、ビニルポリマーの量、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの量を表5に示す通りに代えて、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク及びブラックインクを各々作製し、6種類のインクからなるインクセット101を作製した。なお、イエローインク及びブラックインクに用いた染料 (YY-1) の構造式を以下に示す。

【0175】

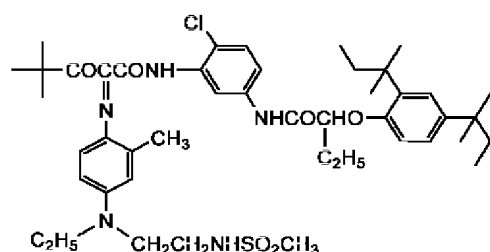
【表5】

インクセット 101	ライト マゼンタインク		マゼンタインク		ライト シアンインク		シアンインク		イエローインク		ブラックインク	
染料	M-6	5.00g	M-6	20.0g	C-1	9.3g	C-1	37.2g	YY-1	27.2g	M-6	10.0g
											C-1	18.6g
											YY-1	13.6g
高沸点有機溶媒	S-1	3.63g	S-1	14.52g	S-1	6.75g	S-1	27.0g	S-1	19.74g	S-1	30.6g
	S-2	6.38g	S-2	25.52g	S-2	11.9g	S-2	47.6g	S-2	34.7g	S-2	53.8g
ビニルポリマー	P-3	1.25g	P-3	5.0g	P-3	2.33g	P-3	9.3g	P-3	6.8g	P-3	10.6g
ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム		3.13g		12.5g		11.6g		46.4g		34.0g		52.7g
ジェチレングリコール		110.0g		110.0g		110.0g		110.0g		110.0g		110.0g
尿 素		46.0g		46.0g		46.0g		46.0g		46.0g		46.0g
グリセリン		50.0g		50.0g		50.0g		50.0g		50.0g		50.0g
サ-フィノール 465		6.5g		5.5g		5.5g		5.5g		5.5g		5.5g
トリエタノールアミン		7.5g		7.5g		7.5g		7.5g		7.5g		7.5g
ベンゾトリアゾール		0.075g		0.075g		0.075g		0.075g		0.075g		0.075g
防腐剤 Proxal XL2		2.5g		2.5g		2.5g		2.5g		2.5g		2.5g
体積平均粒径		28nm		32nm		30nm		37nm		38nm		47nm

【0176】

【化34】

YY-1



【0177】—インクセット102～103の作製—  
次に、インクセット101の作製において、油性染料、ビニルポリマーを下表6～7に示す通りに代えて、インクセット102～103を作製した。さらに水溶性染料を用いた比較用のインクセットとして表8に従うインクセット104を作製した。なお、インクセット102～104に用いた染料（YY-2、MM-2～3、C-2～3、A-1～7）の構造式を以下に示す。

【0178】

【表6】

インクセット		ライト マゼンタインク		マゼンタインク		ライト シアンインク		シアンインク		イエローインク		ブラックインク		備 考
101	染料	M-6	5.00g	M-6	20.0g	C-1	9.3g	C-1	37.2g	YY-1	27.2g	M-6	10.0g	実施例
												C-1	18.6g	
												YY-1	13.6g	
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2		3.63g/6.38g		14.52g/25.52g		6.75g/11.9g		27.0g/47.6g		19.7g/34.7g		30.6g/53.8g	
102	ビニルポリマー	P-3	1.25g	P-3	5.0g	P-3	2.23g	P-3	9.3g	P-3	6.8g	P-3	10.6g	実施例
	体積平均粒径		30nm		38nm		40nm		35nm		28nm		39nm	
	染料	M-6	5.00g	M-6	20.0g	C-1	9.3g	C-1	37.2g	YY-1	27.2g	M-6	10.0g	
												C-1	18.6g	
103												YY-1	13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2		3.63g/6.38g		14.52g/25.52g		6.75g/11.9g		27.0g/47.6g		19.7g/34.7g		30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	P-10	1.25g	P-10	5.0g	P-10	2.23g	P-10	9.3g	P-10	6.8g	P-10	10.6g	
	体積平均粒径		41nm		49nm		42nm		49nm		55nm		71nm	
104	染料	M-6	5.00g	M-6	20.0g	C-1	9.3g	C-1	37.2g	YY-1	27.2g	M-6	10.0g	実施例
												C-1	18.6g	
												YY-1	13.6g	
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2		3.63g/6.38g		14.52g/25.52g		6.75g/11.9g		27.0g/47.6g		19.7g/34.7g		30.6g/53.8g	
105	ビニルポリマー	P-11	1.25g	P-11	5.0g	P-11	2.23g	P-11	9.3g	P-11	6.8g	P-11	10.6g	実施例
	体積平均粒径		38nm		37nm		35nm		37nm		38nm		44nm	
	染料	M-6	5.00g	M-6	20.0g	C-1	9.3g	C-1	37.2g	YY-1	27.2g	M-6	10.0g	
												C-1	18.6g	
106												YY-1	13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2		3.63g/6.38g		14.52g/25.52g		6.75g/11.9g		27.0g/47.6g		19.7g/34.7g		30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	P-11	1.25g	P-11	5.0g	P-11	2.23g	P-11	9.3g	P-11	6.8g	P-11	10.6g	
	体積平均粒径		38nm		37nm		35nm		37nm		38nm		44nm	

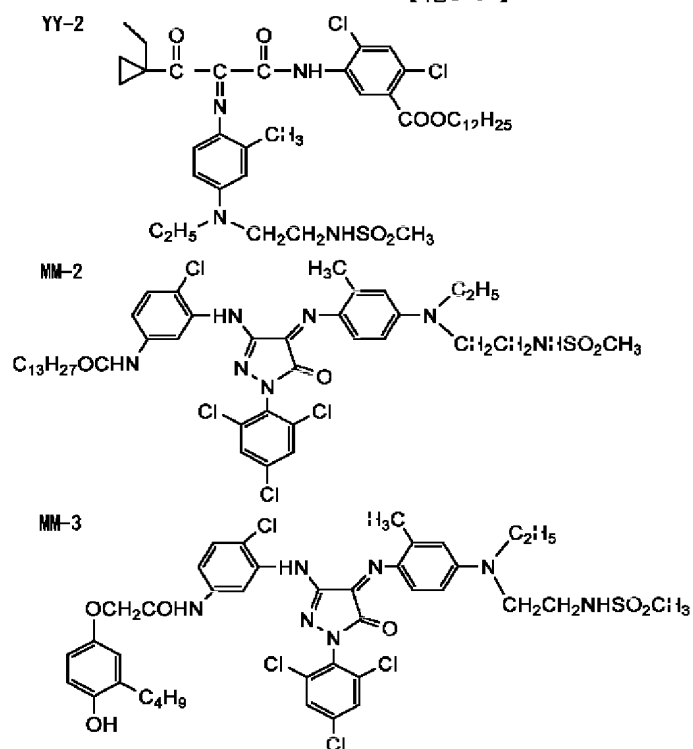
【0179】

【表7】

インクセット		ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク	備 考
104	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	YY-2 26.5g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	ビニルポリマー	P-1 0.72g P-14 0.72g	P-1 2.88g P-14 2.88g	P-1 3.48g P-14 3.48g	P-1 13.9g P-14 13.9g	P-1 5.3g P-14 5.3g	P-1 10.9g P-14 10.9g	
	体積平均粒径	30nm	31nm	32nm	38nm	39nm	50nm	
105	染料	MM-3 3.6g	MM-3 14.4g	CC-3 17.4g	CC-3 69.6g	YY-2 26.5g	MM-3 6.5g CC-3 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	ビニルポリマー	P-3 0.9g	P-3 3.6g	P-3 4.35g	P-3 17.4g	P-3 6.6g	P-3 13.7g	
	体積平均粒径	40nm	38nm	38nm	50nm	51nm	57nm	
106	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	PH-1 1.25g	PH-1 5.0g	PH-1 2.23g	PH-1 9.3g	PH-1 6.8g	PH-1 10.6g	
	体積平均粒径	50nm	58nm	33nm	42nm	45nm	58nm	

【0180】

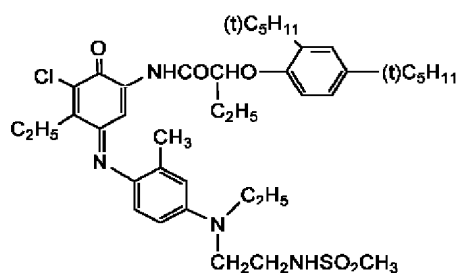
【化35】



【0181】

【化36】

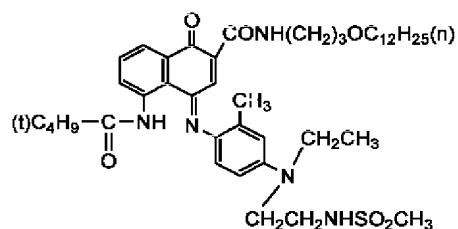
GC-2



【0182】

【表8】

GC-3

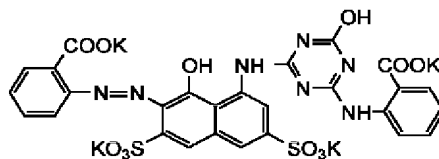


インクセット 107	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク
染料	A-1 7.0g	A-1 28.0g	A-2 8.75g	A-2 35.0g	A-3 14.7g A-4 14.0g	A-5 20.0g A-6 20.0g A-7 20.0g A-3 21.0g
ジエチレングリコール	150.0g	110.0g	130.0g	200.0g	160.0g	20.0g
尿 素	37.0g	46.0g	—	—	—	—
グリセリン	130.0g	130.0g	150.0g	180.0g	150.0g	120.0g
トリメチレングリコール モノブチルエーテル	130.0g	140.0g	130.0g	140.0g	130.0g	—
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	—	—	—	—	—	230.0g
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80.0g
サーフィノール 465	10.5g	11.5g	11.1g	9.8g	—	—
サーフィノール 1G	—	—	—	—	9.0g	8.5g
トリエタノールアミン	6.9g	7.4g	6.8g	6.7g	0.8g	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g	0.07g	0.08g	0.08g	0.06g	0.06g
防腐剤 Proxal XL2	3.5g	2.5g	1.8g	2.0g	2.5g	1.8g

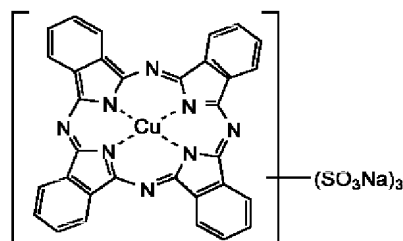
【0183】

【化37】

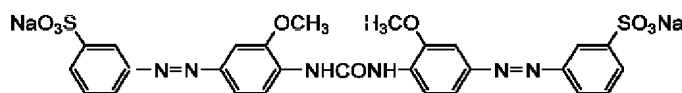
A-1



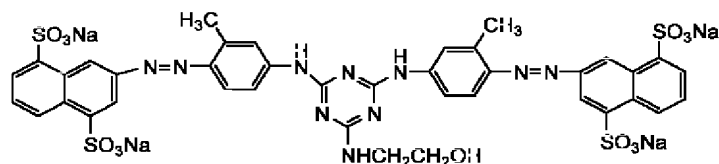
A-2



A-3



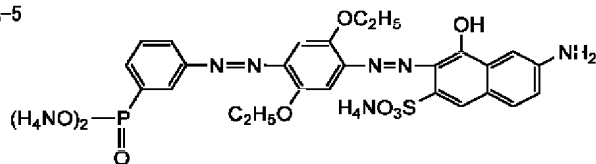
A-4



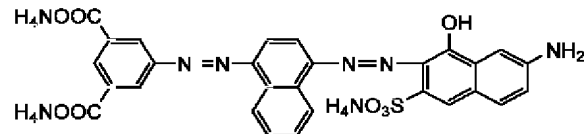
【0184】

【化38】

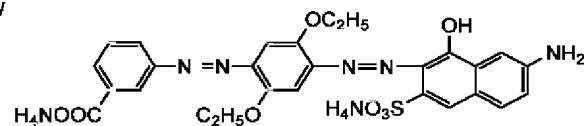
A-5



A-6



A-7



【0185】(画像記録及び評価) 作製したインクセット101~107を、実施例2と同様にして評価を行った。乾燥性評価、細線の滲み評価、擦過性評価、及び暗熱堅牢性評価については以下の方法で評価した。評価結果を表9及び表10に示す。

【0186】<乾燥性評価>画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した。

「○」は汚れが発生しなかったことを示す。

<細線の滲み評価>イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した。

「○」は滲みが確認されなかったことを示し、「△」は若干の滲みが確認されなかったことを示す。

<擦過性評価>画像印字後、30分間経時した画像について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価した。「A」は濃度変化が殆ど確認されない良好な結果を示し、「B」は濃度変化が確認された不良な結果を示す。

<暗熱堅牢性>画像の暗熱堅牢性は、80℃条件下に10日間試料を保存する前後での画像濃度を、X-rite 310にて測定し染料残像率を求め評価した。染料残像率について、反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合を「A」、2点が90%未満の場合を「B」、全ての点で90%未満の場合を「C」とした。

【0187】

【表9】

インク セット	印刷性能	乾燥性	細線の 滲み	紙依存性	耐水性	擦過性	備 考
101	A	○	○	A	A	A	(本発明)
102	A	○	○	A	A	A	(本発明)
103	A	○	○	A	A	A	(本発明)
104	A	○	○	A	A	A	(本発明)
105	B	○	○	A	A	A	(本発明)
106	B	○	○	B	A	A	(比較例)
107	A	○	△	C	C	A	(比較例)

【0188】

【表10】

インク セット	耐 光 性				暗熱堅牢性				備考
	Y	M	C	BK	Y	M	C	BK	
101	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
102	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
103	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
104	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
105	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
106	A	B	A	B	B	C	B	B	(比較例)
107	A	C	A	B	B	C	C	B	(比較例)

【0189】表9、10の結果から明らかなように、本発明のインクは、印字適性に優れ、紙依存性がなく、耐水性、擦過性、耐光性、暗熱堅牢性に優れていた。

【0190】

【発明の効果】本発明によると、ノズル等を用いて印字

等を行った際、ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の耐水性、擦過性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

C 0 9 B 67/46

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA52 BA56 BA59

4J037 AA30 CC16 DD23 EE28 EE43

FF03 FF15 FF18 FF22 FF23

FF25 FF29

4J039 AD10 AD11 BC05 BC06 BC12

BC29 BC32 BC33 BC35 BC36

BC40 BC44 BC50 BC51 BC52

BC53 BC54 BC55 BC65 BC72

BC73 BC79 BE07 BE12 CA06

EA35 EA36 EA38 EA41 EA44

EA48 GA24